

⑫ Int. Cl.

C 07 C 103/365  
102/00

識別記号

庁内整理番号

8519-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 N-ビニルホルムアミドの回収法

⑮ 特 願 昭62-22897

⑯ 出 願 昭62(1987)2月3日

⑰ 発 明 者 田 丸 明 生 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑱ 発 明 者 佐 藤 真 一 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

㉑ 発 明 者 田 中 明 彦 福岡県北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

㉒ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

N-ビニルホルムアミドの回収法

2 特許請求の範囲

(1) N-(α-アルコキシエチル)ホルムアミドを熱分解して得たN-ビニルホルムアミドを含む混合物を蒸留してN-ビニルホルムアミドを回収するに当たり、あらかじめ前記混合物を弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することを特徴とするN-ビニルホルムアミドの回収法。

3 発明の詳細な説明

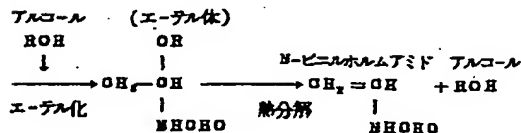
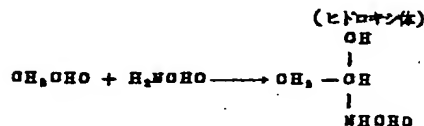
〔産業上の利用分野〕

本発明は、N-ビニルホルムアミドの回収法に関するものである。

〔従来の技術〕

N-ビニルホルムアミドは、優れた凝集性能を有する水溶性ポリマーを与える重合性モノマーとして有用なものであり、その製造法として

は、例えば下記反応式で示すように、アセトアルデヒドとホルムアミドとを反応させて得られるN-(α-ヒドロキシエチル)ホルムアミドをアルコールによりエーテル化してN-(α-アルコキシエチル)ホルムアミドとし、次いでこれを高温で熱分解することによりN-ビニルホルムアミドを得る方法が知られている。すなわち、下記反応式：



上述の方法においては、N-ビニルホルムアミドは、N-(α-アルコキシエチル)ホルムアミドの熱分解により得られるため、副生する

アルコールとの熱分解混合物として回収される。それ故、通常、この混合物を蒸留してビニルホルムアミドを単離する必要がある。ところで、熱分解反応の方式は、エーテル化に用いるアルコールの種類により異なるが、通常、 $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドを気相で熱分解して得た上記の熱分解混合物を凝縮回収する方法、又は、 $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドを液相で加熱下、生成するビニルホルムアミドとアルコールとを留去しながら熱分解させる方法が採用されるので、いずれの場合においてもビニルホルムアミドはアルコールとの混合物として回収されることになる。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来、上記のようなビニルホルムアミドとアルコールとの熱分解混合物を蒸留してビニルホルムアミドを回収した場合、蒸留途中でビニルホルムアミドの一部が分解し、ビニルホルムアミドの回収率

が高収率で蒸留回収されることを初めて見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、 $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドを熱分解して得たビニルホルムアミドを含む混合物を蒸留してビニルホルムアミドを回収するにあたり、あらかじめ前記混合物を弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することを特徴とするビニルホルムアミドの回収法を要旨とするものである。

まず、本発明の回収法の原料となるビニルホルムアミドを含む従来の熱分解混合物、すなわち前記反応式に示すように、 $\gamma$ -( $\alpha$ -ヒドロキシエチル)ホルムアミドをアルコールとエーテル化反応させて得た $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドを気相又は液相で熱分解して得られる通常のビニルホルムアミドとアルコールとの混合物及びその蒸留法について詳しく説明する。

$\gamma$ -( $\alpha$ -ヒドロキシエチル)ホルムアミドとアルコールとのエーテル化反応は、通常、0

が低下するばかりでなく、回収されたビニルホルムアミド中にその分解により生じた不純物が含有されることとなり、しかもこの不純物はビニルホルムアミドの重合性にも悪影響を与えるので、その含有量をできるだけ少なく抑えることが望ましい。という問題点があつた。

本発明は、上記従来の問題点を解決し、ビニルホルムアミドとアルコールとの熱分解混合物の蒸留によるビニルホルムアミドの回収法を提供することを目的とする。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、かかる目的を達成すべく種々検討した結果、 $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドの熱分解では微量の塩基性不純物が副生し、この塩基性不純物がビニルホルムアミドとアルコールとの熱分解混合物中に存在して蒸留時間のビニルホルムアミドの分解を促進していること、しかもこの熱分解混合物をあらかじめ特定の陽イオン交換樹脂と接触することにより高純度のビニルホルムアミ

ドが得られることを見出し、例えば硫酸、塩酸、リン酸などの強酸触媒の存在下、原料の $\gamma$ -( $\alpha$ -ヒドロキシエチル)ホルムアミドの転換率が50%以上、好ましくは70%以上となるまで実施される。ここで使用されるアルコールとしては、通常、メタノール、エタノール、プロパノールなどの1価の脂肪族低級アルコール又はトリエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-、1,4-あるいは2,3-ブタンジオール、分子量300~1,000のポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールなどの2価の脂肪族アルコール等が挙げられる。このエーテル化反応では、通常、アルコールを過剰を兼ねて過剰量用いるが、原料である $\gamma$ -( $\alpha$ -ヒドロキシエチル)ホルムアミドは反応系に殆んど溶解しないものの、エーテル化反応生成物である $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドは溶解するので、反応終了時においては、完全な均一混合溶液が得られる。

次いで、上記で得た $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドを熱分解して $\gamma$ -ビニルホルムアミドを含む混合物を得るが、上記のエーテル化反応で用いたアルコールの種類により $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドの性状が異なるので、熱分解は、この種類に応じて、気相法又は液相法により行われる。熱分解の方法としては、 $\gamma$ -( $\alpha$ -アルコキシエチル)ホルムアミドを、通常、① $200^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $50\sim150^{\circ}\text{C}$ の減圧下で $100\sim400^{\circ}\text{C}$ の温度で気相で熱分解し、得られる $\gamma$ -ビニルホルムアミドとアルコールとを含む蒸気を凝縮回収する方法、又は、② $10^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $1\sim10^{\circ}\text{C}$ の減圧下で $90\sim200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120\sim180^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱し、生成する $\gamma$ -ビニルホルムアミドとアルコールとを留去しながら液相で熱分解する方法が挙げられる。

これらの熱分解方法ではいずれの場合でも、得られる $\gamma$ -ビニルホルムアミドは副生するア

ルコールとの混合物として回収される。したがって、 $\gamma$ -ビニルホルムアミドを単離するためには、これらの熱分解混合物を蒸留する必要がある。この蒸留は例えば、 $3\text{mmHg}$ における $\gamma$ -ビニルホルムアミドの沸点が約 $70^{\circ}\text{C}$ であるので、分離するアルコールの沸点に応じて、減圧下、 $50\sim150^{\circ}\text{C}$ の温度にて適宜、その条件が選定される。

本発明の回収法においては、以上のようにして得られた従来の $\gamma$ -ビニルホルムアミドを含む熱分解混合物を蒸留の原料とするが、蒸留にあたっては該原料をあらかじめ弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することを必須の要件とするものである。

すなわち、上述の熱分解で回収された $\gamma$ -ビニルホルムアミドを含む従来の熱分解混合物中には、微量の塩基性不純物が含有されており、これをそのまま蒸留に供した場合には、蒸留途中で $\gamma$ -ビニルホルムアミドの一部が分解し、 $\gamma$ -ビニルホルムアミドの回収率が低下するば

かりでなく、回収された $\gamma$ -ビニルホルムアミド中には重合に悪影響を及ぼす微量の不純物が含まれる、という問題点があつた。ところが、このような従来の熱分解混合物をあらかじめ弱酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することにより、これらの問題点は解消されるのである。

本発明で用いられる弱酸性陽イオン交換樹脂としては、通常、市販されているR型のアクリル酸系又はメタクリル酸系の陽イオン交換樹脂が挙げられるが、特にアクリル酸系のものが望ましい。

$\gamma$ -ビニルホルムアミドを含む熱分解混合物と陽イオン交換樹脂との接触処理は、通常、樹脂を充填したカラムに熱分解混合物を通液する方法、又は、熱分解混合物中に樹脂を添加して所定時間攪拌した後樹脂を分別する方法のいずれかの方法が採用される。接触時間は処理条件により多少異なるが、通常、前者の場合は、空周速度(R.P.M.) $0.5\sim20$ 、好ましくは $1\sim10$ ( $\gamma$ -ビニルホルムアミド換算)に調節さ

れ、後者の場合は、 $5\text{分}\sim5\text{時間}$ 、好ましくは $0.5\sim2\text{時間}$ である。接触温度は、通常、 $0\sim100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10\sim60^{\circ}\text{C}$ である。

なお、本発明では熱分解混合物を陽イオン交換樹脂と接触処理するにあたり、必要に応じて、該混合物を例えば水又はアルコールなどで希釈して用いてもよい。

なお、上述の接触処理を施した熱分解混合物は、塩基性不純物が除去されて熱安定性の良好なものであるが、更に、これに例えば少量の水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ化合物を添加すると、混合物の熱安定性がより一層向上するので望ましい。この場合、アルカリ化合物は、熱分解混合物の $\text{pH}$ (熱分解混合物を3重量倍の水で希釈した際の $\text{pH}$ )が $6\sim7$ の範囲になるように調節して添加する。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、

以下の実施例に限定されるものではない。なお、「%」は、とくに断らない限り、「重量%」を表す。

#### 実施例1～4及び比較例1

##### (エーテル体の製造)

攪拌機及び温度調節器を備えた0.5Lガラス製反応器に、ホルムアミドとアセトアルデヒドとを炭酸カリウム触媒の存在下で反応させて得た $\gamma$ -（ $\alpha$ -ヒドロキシエチル）ホルムアミド（以下、「ヒドロキシ体」と略称する）結晶（純度73%、ホルムアミド含量0.5%、 $K_2CO_3$ 含量0.5%）30gを仕込み、これにメタノール31.5g（ヒドロキシ体に対して4モル倍）及び硫酸0.35g（ $K_2CO_3$ の中和量+ヒドロキシ体に対して0.5モル%）を加え、攪拌下、25～40℃の温度で反応器内のヒドロキシ体の残量が5%となるまでエーテル化反応を行い（反応時間3時間）、次いで、これに20%水酸化ナトリウム水溶液を加え触媒を中和することによりpHを7とした。更に、この液を

50mmHgの減圧下で煮沸分を除いた後、30mmHgの減圧下にて、エーテル体を蒸留回収した。

##### ( $\gamma$ -ビニルホルムアミドの製造)

上記で得たエーテル体を、ヒーターを備えた径10mm、長さ500mmのステンレス管に、内温を400℃に保ちながら100mmHgの減圧下、2g/minの割合で供給し、一方、排出されるガスを直ちに凝縮させることにより熱分解を行ない、下記組成の留出物23gを回収した。

$\gamma$ -ビニルホルムアミド 67%

メタノール 31%

その他有機成分 2%

##### ( $\gamma$ -ビニルホルムアミドを含む熱分解混合物の蒸留)

上記で得た熱分解混合物である留出物に $\beta$ 形の弱酸性陽イオン交換樹脂（三菱化成工業株式会社商品名「ダイヤイオン」 $\beta$ W E-20）を添加し、室温下、それぞれ下記第1表に示す条件で樹脂処理を行なった後、樹脂を分別した。得られた母液から各々別々50mmHgの減圧下でメタノールを除去し、更に10mmHgの減圧下、塔頂温度77℃で30分間蒸留を行うことにより、 $\gamma$ -ビニルホルムアミドを蒸留回収した。

ここで回収された $\gamma$ -ビニルホルムアミドの回収率及び蒸留における残留率を求めるとともに、回収 $\gamma$ -ビニルホルムアミドの重合性テストを行ない、重合開始までの時間を測定した。結果を下記第1表にまとめて示す。

第1表

	樹脂使用量 <sup>1)</sup>	接触時間(時間)	蒸留前のpH値 <sup>2)</sup>	回収 $\gamma$ -ビニルホルムアミド		
				回収率(%)	残留率(%)	重合性テスト(分) <sup>3)</sup>
実施例1	0.14	1	5.5	90	5	2.0
実施例2	0.14	3	5.0	95	3	1.5
実施例3	0.35	1	4.7	97	2	1.2
実施例4 <sup>4)</sup>	0.35	1	7.2	98	2	1.0
比較例1 <sup>5)</sup>	0	—	8.5	30	0.5	30

注: (1) 熱分解混合物に対する割合(重量倍)

(2) 樹脂処理後の熱分解混合物を3倍量の水で希釈した時のpH値

(3)  $\gamma$ -ビニルホルムアミドを20%水溶液とし、これを50℃の温度で $N_2$ 曝気した後、これに重合開始剤として2,2'-アゾビスアミジノプロパン塩酸塩をモノマーに対して3000ppm添加し、重合が認められるまでの時間を測定した。

(4) 実施例3と同じ条件で樹脂処理を行なった熱分解混合物に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、混合物のpHを中性域に調節した場合の例。

(5) 熱分解混合物を全く樹脂処理しなかつた場合の例。

##### 比較例2～7

実施例3において用いた弱酸性陽イオン交換樹脂のかわりに、第2表に示す市販されている公知の吸着剤を用いて熱分解混合物を処理したこと以外は実施例3と全く同様の方法にて $\gamma$ -

ビニルホルムアミドを回収した。結果を第2表にあわせて示す。

第 2 表

比較例	吸着剤の種類	回収 $\gamma$ -ビニルホルムアミド		
		回収率 (%)	残留率 (%)	重合性 テスト (分)
2	強酸性陽イオン交換樹脂(ボラス型)	28	1	30
3	同上(ゲル型)	33	2	40
4	活性炭	35	2	30
5	シリカゲル	25	0.5	80
6	ゼオライト	29	2	60
7	モレキュラーシーブ	34	2	30

## 【発明の効果】

本発明の $\gamma$ -ビニルホルムアミドの回収法によれば、 $\gamma$ -ビニルホルムアミドを含む熱分解

混合物をあらかじめ特定の陽イオン交換樹脂と接触処理することによつて、蒸留時の $\gamma$ -ビニルホルムアミドの安定性を向上させその分解をほとんど防止することが可能であり、結果として従来よりも大幅に高い収率で $\gamma$ -ビニルホルムアミドを回収することができる。さらに、従来は、蒸留時の $\gamma$ -ビニルホルムアミドの分解により発生した不純物が蒸留回収された $\gamma$ -ビニルホルムアミド中に微量混入して重合反応に悪影響を及ぼしていたが、本発明の回収法によればそれらの不純物はほとんど存在しないので、重合性の良好な $\gamma$ -ビニルホルムアミドを極めて容易にかつ高収率で得ることができる。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名

BEST AVAILABLE COPY